

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT

42261

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Masao SOMEYA et al.

Serial No.: *not yet received*

Filed: *herewith*

For: PROCESS FOR PRODUCING ALIGNED :
CARBON NANOTUBE FILMS :

#6



CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith certified copies of Japanese Application No. 2001-120357, filed March 14, 2001, and Japanese Application No. 2001-372026, filed October 31, 2001, in accordance with the International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,

David S. Abrams
Reg. No. 22,576

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.
1300 19th Street, N.W., Suite 600
Washington, D.C. 20036
(202) 659-9076

Dated: 2/4/02

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

J1011 U.S. PTO
10/061218
02/04/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月14日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-120357

[ST.10/C]:

[JP2001-120357]

出 願 人

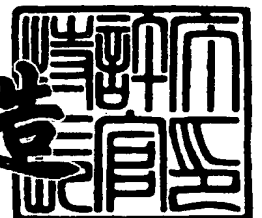
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2002年 1月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3116632

【書類名】 特許願

【整理番号】 010432

【提出日】 平成13年 3月14日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01B

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

【氏名】 藤井 尊

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

【氏名】 平田 益一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

【氏名】 堀内 繁雄

【特許出願人】

【識別番号】 000004466

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100089705

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 新大手町ビル206区 ユアサハラ法律特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 社本 一夫

【電話番号】 03-3270-6641

【代理人】

【識別番号】 100071124

【弁理士】

【氏名又は名称】 今井 庄亮

【代理人】

【識別番号】 100076691

【弁理士】

【氏名又は名称】 増井 忠武

【代理人】

【識別番号】 100075270

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 泰

【代理人】

【識別番号】 100096013

【弁理士】

【氏名又は名称】 富田 博行

【代理人】

【識別番号】 100077506

【弁理士】

【氏名又は名称】 戸水 辰男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 単独では触媒作用を持たない元素と他の触媒作用を持つ金属元素とを付着させた基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面上に該基板と垂直方向に配向したカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とする、カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の基板に単独では触媒作用を持たない元素を被覆させる工程と、該基板に触媒作用を持つ金属元素を担持させる工程、および炭素化合物を分解する工程を備えた請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の単独では触媒作用を持たない元素が、I V a、V a、I I I b、およびI V b 族の元素またはこれらの元素の少なくとも 2 種から成ることを特徴とする、請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 4】 請求項 2 に記載の単独では触媒作用を持たない元素の被覆工程において、被覆後の該元素の該基板表面上での厚さが 5 n m ~ 1 0 0 μ m、好ましくは 0. 1 ~ 1 0 μ m であることを特徴とする、請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の触媒作用を持つ金属元素が、周期律表のV I a、V I I a、およびV I I I 族の金属またはこれらの金属の少なくとも 2 種から成ることを特徴とする、請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 6】 請求項 2 に記載の触媒作用を持つ金属元素を担持させる工程が、含浸法、浸漬法、ゾルゲル法、逆ミセル法、電析法、蒸着法、あるいはスパッタリング法であることを特徴とする、請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 7】 請求項 2 に記載の炭素化合物を分解する工程において、反応温度が 4 0 0 ~ 1 1 0 0 ℃、より好ましくは 5 0 0 ~ 7 0 0 ℃であることを特徴

とする、請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 8】 請求項 1 に記載の触媒作用を持つ金属の粒子径が、0. 1 ～ 5 0 n m、好ましくは 1 ～ 2 0 n mであることを特徴とする、請求項 1 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 9】 シリカ、アルミナあるいはシリカアルミナの基板に、アルミニウムあるいはゲルマニウムを蒸着し、他の触媒作用を持つ金属元素を担持させた基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面上に該基板と垂直方向に配向したカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とする、カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【請求項 1 0】 請求項 9 に記載の触媒作用を持つ金属元素の担持方法が、含浸法、浸漬法、ゾルゲル法あるいは逆ミセル法であることを特徴とする、請求項 9 に記載の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、配向した多数本のカーボンナノチューブから構成される配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法に関する。本発明は、電子放出源、電池の電極、ガス分離膜、センサー、エネルギー貯蔵、複合材料などの用途の配向性カーボンナノチューブ膜を製造する方法として好適である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

カーボンナノチューブは、1 9 9 1 年に飯島澄男氏によって発見されたもので (N a t u r e, 3 5 4, p p. 5 6 - 5 8 (1 9 9 1))、一般的な形状は、直径 1 ～ 1 0 0 n m、長さ 1 ～ 1 0 0 μ mであり、非常に細長い中空のチューブ状の炭素材料である。

【 0 0 0 3 】

カーボンナノチューブの用途としては、電子放出源、電池の電極、ガス分離膜、センサー、エネルギー貯蔵、複合材料など広い分野で提案、期待されている。但し、これらの用途にカーボンナノチューブを用いる場合、個々のチューブの特

徴を集約でき、効果的かつ容易に装置に組み込めることができる形状として、チューブが一方向に配向している形状を成している方が好ましい。

【0004】

カーボンナノチューブを製造する方法としては、グラファイトを電極としてアーク放電する方法、グラファイトをレーザーで昇華する方法、あるいは浮遊している金属触媒を用いて炭素化合物を気相分解する方法などが一般的である。しかしながら、これらの方法から得られた多数のカーボンナノチューブには配向性がなく、束形状あるいは膜形状を形成することができなかった。

【0005】

最近報告された、配向性カーボンナノチューブ膜あるいは束状の配向性カーボンナノチューブを形成させた例は、次の通りである：

- (1) n型シリコン基板を陽極酸化し多孔質にした後、鉄の薄膜を位置選択的に被覆した基板上で、エチレンを熱分解する方法 (WO 00/30141)、
- (2) p型シリコン基板を熱酸化させたのちコバルト-ニッケル合金を蒸着させ希フッ酸に浸漬させて作製した基板を、アンモニアガスで熱処理したのち、アセチレンを熱分解する方法 (Chemical Physics Letters, 323, pp. 554-559 (2000))、
- (3) ソルゲル法にて鉄含有メソポーラスシリカ基板を作製し、水素で還元処理したのち、アセチレンを熱分解する方法 (Nature, 394, pp. 631-632 (1998))、
- (4) シリコン基板上にエピタキシャル成長により炭化ケイ素単結晶薄膜を形成させ、エッチング処理により炭化ケイ素単結晶薄膜を基板から分離して含酸素雰囲気下で高温加熱処理する方法 (特開2000-109308)、あるいは
- (5) アルミニウム板を陽極酸化し、酸化皮膜の底部にコバルトを電析させて作製した基板を、一酸化炭素で還元処理したのち、アセチレンを熱分解する方法 (Applied Physics Letters, 75, 3, pp. 367-369 (1999)) などがある。

【0006】

しかしながら、いずれの方法も、配向性のあるカーボンナノチューブを形成さ

せるための基板の作製工程が煩雑で困難であったり、狭い面積でしか配向性のあるカーボンナノチューブを形成できないなどの、上述したアプリケーションに好適な、大面積の配向性カーボンナノチューブ膜を安価に製造することが困難であった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような既存技術の問題点を解決するもので、簡便な方法で配向性カーボンナノチューブ膜を形成させる基板を作製し、かつ大面積で一様な配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 8 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するための手段として、本発明の配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法では、単独では触媒作用を持たない元素と他の触媒作用を持つ金属とを付着させた基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面に該基板と垂直方向に配向性のあるカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳しく説明する。本発明の方法において用いる基板は、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、陽極酸化アルミナ、アルミニウム、銅、シリコン、酸化シリコン、ステンレス、ソーダガラス、石英ガラスなどで、好ましくはシリカ、アルミナあるいはシリカアルミナである。

【 0 0 1 0 】

本実施形態における、配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法は、単独では触媒作用を持たない元素を上記の基板に被覆させる工程と、該基板に触媒作用を持つ金属を担持させる工程、および炭素化合物を分解する工程の三つから成る。ただし、第一の工程と第二の工程は同時でも良い。

【 0 0 1 1 】

第一の工程における、単独では触媒作用を持たない元素に関しては、I V a、

V a、I I I b、および I V b 族の元素またはこれらの元素のうち二種類以上の混成でも良い。好ましい元素としては、アルミニウムあるいはゲルマニウムなどである。これらの元素、または二種類以上の混成元素だけでは、炭素化合物の分解によってカーボンナノチューブを生じさせる触媒作用はない。

【 0 0 1 2 】

第一の工程における、単独では触媒作用を持たない元素の被覆方法に関しては、蒸着による該基板表面上への薄膜形成が最も簡便な方法である。この場合、形成された薄膜の厚さとしては、5 nm ~ 1 0 0 μ m、好ましくは 0. 1 ~ 1 0 μ m である。

【 0 0 1 3 】

第二の工程における、触媒作用を持つ金属に関しては、周期律表の V I a、V I I a、および V I I I 族の金属一種類またはこれらの金属のうち二種類以上の混成でも良い。好ましい金属種としては、コバルト、ニッケル、鉄あるいはコバルトとニッケルの混成などである。また、触媒微粒子を形成する目的で、該触媒作用を持つ金属元素と他の元素とを併用する場合もある。該基板への担持方法に関しては、含浸法、浸漬法、ゾルゲル法、逆ミセル法、電析法、蒸着法、あるいはスパッタリング法等の、一般的な金属微粒子の担持方法で良く、特に、含浸法、浸漬法またはゾルゲル法は、容易にかつ均等に金属種を大面積の基板上に担持させることができるので好ましい。

【 0 0 1 4 】

第二の工程において、触媒作用を持つ金属を該基板に担持させた後、該基板を空気焼成した方が好ましい場合がある。空気焼成の温度としては 1 0 0 ~ 7 0 0 $^{\circ}$ C、好ましくは 3 0 0 ~ 5 0 0 $^{\circ}$ C である。

【 0 0 1 5 】

第一の工程と第二の工程の少なくとも一方において、被覆と担持の少なくとも一方を位置選択的に行うことで、配向性ナノチューブ膜の形成位置を制御することができる。このようなパターンニングには公知の光や電子線などによるリソグラフィ、転写や噴霧などによる印刷、各種の機械加工などを用いることが可能である。

【 0 0 1 6 】

第三の工程において、使用される炭素化合物は、適当な触媒の存在下で、カーボンナノチューブを生じさせるものなら何でも良く、例えば、メタン、エタン、プロパンなどの飽和炭化水素、エチレン、プロピレン、アセチレンなどの不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素、メタノール、エタノール、アセトンなどの含酸素炭化水素などが良く、好ましくは、メタン、エチレン、プロピレン、アセチレンである。該炭素化合物の導入形態としては、ガス状のまま導入しても良いし、アルゴンのような不活性ガスと混合して導入しても良いし、あるいは不活性ガス中の飽和蒸気として導入しても良い。また、ナノチューブに組み込まれるホウ素、窒素などのヘテロ元素を含む化合物を混ぜることで、ヘテロ元素含有ナノチューブとすることも可能である。該炭素化合物の分解反応としては、熱分解が最も一般的で、好ましい反応温度は $400\sim 1100^{\circ}\text{C}$ （より好ましくは $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ ）、好ましい反応圧力は $1\text{ kPa}\sim 1\text{ MPa}$ （より好ましくは $0.01\sim 0.3\text{ MPa}$ ）である。

【 0 0 1 7 】

本実施形態において、配向性カーボンナノチューブ膜を成長させる触媒金属微粒子の直径は、 $0.1\sim 50\text{ nm}$ 、好ましくは $1\sim 20\text{ nm}$ であり、カーボンナノチューブの生成後は各カーボンナノチューブの先端部分すなわち配向性カーボンナノチューブ膜の膜面側に内包されることが多い。

【 0 0 1 8 】

本発明の製造方法によると、例えば高さ $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 、面積 50 cm^2 以上の配向性カーボンナノチューブ膜を基板上に一様に生成させることができる。この時、個々のカーボンナノチューブの外径は $7\sim 12\text{ nm}$ であり層数が $5\sim 10$ 層の多層ナノチューブであることが多い。

【 0 0 1 9 】

【実施例】

以下に実施例をあげて本発明の方法を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

【 0 0 2 0 】

実施例 1

シリカ 25%、アルミナ 75% の組成で、厚さ 2 mm、一辺 75 mm の角型シリカアルミナを基板として選び、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは $0.5 \mu\text{m}$ であった。この基板を、濃度 0.2 mol/l の硝酸コバルト水溶液に 2 時間浸漬した。基板を引き上げた後、 400°C 、3 時間空気中で焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ で送風しながら管状炉を 700°C まで昇温した。続いて、 700°C に保持したまま、 $1000 \text{ cm}^3/\text{min}$ のアルゴンにプロピレンを $300 \text{ cm}^3/\text{min}$ で混合させて管状炉内に送風した。プロピレン/アルゴン混合ガスを 20 分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

【0021】

反応終了後、基板表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察した結果、基板上側に厚さ約 $100 \mu\text{m}$ の配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。この基板の断面を 30° 傾けて撮影した像を図 1 に示す。また、この配向膜の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行ったところ、配向膜を構成するカーボンナノチューブは、外径 $5 \sim 8 \text{ nm}$ 、 $5 \sim 7$ 層程度の多層ナノチューブであった。この様子を図 2 に示す。また、配向膜の先端の TEM 観察を行ったところ、粒径 $5 \sim 20 \text{ nm}$ の金属超微粒子を内包していた。この様子を図 3 に示す。

【0022】

実施例 2

厚さ 2 mm、一辺 75 mm の角型アルミナを基板として選び、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは $0.7 \mu\text{m}$ であった。次に硝酸コバルトと硝酸ニッケルをそれぞれ濃度 0.1 mol/l で含む混合溶液を作製し、そこに 0.4 mol/l の炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、30 分間攪拌した。攪拌後、デカンテーションを行い、得られたゾルを基板のアルミニウム蒸着面にハケで塗布した。これを 100°C 、30 分間乾燥させた。同様の塗布、乾燥を二度繰り返した後、 400°C 、3 時間空気焼成した。焼成後、

アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを $400\text{ cm}^3/\text{min.}$ で送風しながら管状炉を 700°C まで昇温した。続いて、 700°C に保持したまま、 $400\text{ cm}^3/\text{min.}$ のアルゴンにアセチレンを $50\text{ cm}^3/\text{min.}$ で混合させて管状炉内に送風した。アセチレン／アルゴン混合ガスを 20 分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

【 0 0 2 3 】

反応終了後、基板表面を SEM 観察した結果、基板上側に厚さ約 $80\text{ }\mu\text{m}$ の配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。この基板の断面、 30° 傾斜の SEM 像は実施例 1 の SEM 像と、配向膜を構成するカーボンナノチューブおよび配向膜の先端の TEM 像は実施例 1 の各 TEM 像とほぼ同様であった。

【 0 0 2 4 】

実施例 3

シリカ 25%、アルミナ 75% の組成で、厚さ 2 mm 、一辺 75 mm の角型シリカアルミナを基板として選び、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは $1\text{ }\mu\text{m}$ であった。この基板上のアルミニウム蒸着面に鉄を 5 nm の厚さで真空蒸着を行い、 400°C 、3 時間空气中で焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを $500\text{ cm}^3/\text{min.}$ で送風しながら管状炉を 800°C まで昇温した。続いて、 800°C に保持したまま、 $500\text{ cm}^3/\text{min.}$ のアルゴンにプロピレンを $150\text{ cm}^3/\text{min.}$ で混合させて管状炉内に送風した。プロピレン／アルゴン混合ガスを 20 分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

【 0 0 2 5 】

反応終了後、基板表面を SEM 観察した結果、基板上側に厚さ約 $100\text{ }\mu\text{m}$ の配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。この基板の断面、 30° 傾斜の SEM 像は実施例 1 の SEM 像と、配向膜を構成するカーボンナノチューブおよび配向膜の先端の TEM 像は実施例 1 の各 TEM 像とほぼ同様で

あった。

【0026】

実施例 4

厚さ 2 mm、一辺 75 mm の角型アルミナを基板として選び、真空蒸着法にてゲルマニウムを蒸着した。この際のゲルマニウム薄膜の厚さは $0.4 \mu\text{m}$ であった。次に硝酸コバルトと硝酸ニッケルをそれぞれ濃度 0.1 mol/l で含む混合溶液を作製し、そこに 0.4 mol/l の炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、30 分間攪拌した。攪拌後、デカンテーションを行い、得られたゾルを基板のゲルマニウム蒸着面にハケで塗布した。これを 100°C 、30 分間乾燥させた。同様の塗布、乾燥を二度繰り返した後、 400°C 、3 時間空気焼成した。焼成後、ゲルマニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ で送風しながら管状炉を 700°C まで昇温した。続いて、 700°C に保持したまま、 $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ のアルゴンにアセチレンを $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ で混合させて管状炉内に送風した。アセチレン/アルゴン混合ガスを 20 分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

【0027】

反応終了後、基板表面を SEM 観察した結果、基板上側に厚さ約 $80 \mu\text{m}$ の配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。この基板の断面、 30° 傾斜の SEM 像は実施例 1 の SEM 像と、配向膜を構成するカーボンナノチューブおよび配向膜の先端の TEM 像は実施例 1 の各 TEM 像とほぼ同様であった。

【0028】

実施例 5

厚さ 2 mm、一辺 50 mm のシリカアルミナを基板として選び、図 4 に示すように太さ 10 mm のマスキングテープを貼り、基板表面の一部を覆った。その後、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは $0.5 \mu\text{m}$ であった。この基板を、濃度 0.2 mol/l の硝酸コバルト水溶液に 2 時間浸漬した。基板を引き上げた後、マスキングテープを剥がし、 400°C

、3時間空气中で焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ で送風しながら管状炉を 700°C まで昇温した。続いて、 700°C に保持したまま、 $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ のアルゴンにプロピレンを $300\text{ cm}^3/\text{min}$ で混合させて管状炉内に送風した。プロピレン／アルゴン混合ガスを20分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

【0029】

反応終了後のアルミニウム蒸着側の基板表面の様子を図5に示す。SEM観察した結果、基板を調製した際にマスキングテープを貼らなかった部分には、基板表面に厚さ $60\text{ }\mu\text{m}$ の配向性カーボンナノチューブ膜が形成されたことが確認できた。この部分の基板の断面、 30° 傾斜のSEM像は実施例1のSEM像と、配向膜を構成するカーボンナノチューブおよび配向膜の先端のTEM像は実施例1の各TEM像とほぼ同様であった。また、基板を調製した際にマスキングテープを貼った部分は、僅かに灰色に着色した程度で、SEM観察でカーボンナノチューブは全く生じていないことが確認できた。

【0030】

比較例1

シリカ25%、アルミナ75%の組成で、厚さ2mm、一辺75mmの角型シリカアルミナを基板として選び、濃度0.2mol/lの硝酸コバルト水溶液に2時間浸漬した。基板を引き上げた後、 400°C 、3時間空气中で焼成した。焼成後、基板を水平にして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ で送風しながら管状炉を 700°C まで昇温した。続いて、 700°C に保持したまま、 $1000\text{ cm}^3/\text{min}$ のアルゴンにプロピレンを $300\text{ cm}^3/\text{min}$ で混合させて管状炉内に送風した。プロピレン／アルゴン混合ガスを20分間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

【0031】

反応終了後、基板表面をSEM観察した結果、基板表面の上下ともに、カーボ

ンナノチューブならびに粒子径約 1 0 0 n m の粒子状カーボンの生成が見られたが、カーボンナノチューブには配向性が全く無かった。

【 0 0 3 2 】

比較例 2

厚さ 2 m m 、一辺 7 5 m m の角型アルミナを基板として選び、真空蒸着法にてアルミニウムを蒸着した。この際のアルミニウム薄膜の厚さは 0 . 8 μ m であった。蒸着後、基板を 4 0 0 $^{\circ}$ C 、 3 時間空气中で焼成した。焼成後、アルミニウム蒸着側を水平上向きにして、基板を石英管状炉内に設置した。水平方向にアルゴンを 4 0 0 c m ³ / m i n . で送風しながら管状炉を 7 0 0 $^{\circ}$ C まで昇温した。続いて、 7 0 0 $^{\circ}$ C に保持したまま、 4 0 0 c m ³ / m i n . のアルゴンにアセチレンを 5 0 c m ³ / m i n . で混合させて管状炉内に送風した。アセチレン／アルゴン混合ガスを 2 0 m i n . 間流した後、再びアルゴンのみに切り替えて流しながら、管状炉の加熱を止めて、室温まで放冷した。

【 0 0 3 3 】

反応終了後、基板表面を S E M 観察した結果、基板上側には粒子径約 1 0 0 n m の粒子状カーボンの生成が見られたが、カーボンナノチューブは全く生じていなかった。

【 0 0 3 4 】

【発明の効果】本発明によれば、基板上に配向性カーボンナノチューブを製造する工程において、蒸着あるいは担持といった非常に簡便な方法だけで作製が可能となるため、従来のような煩雑な基板の作製工程を不要にすることができる。

【 0 0 3 5 】

また、本発明によれば、従来のような狭い面積での配向性カーボンナノチューブの製造方法に比較して、大面積の配向性カーボンナノチューブ膜の製造が工業的に可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 配向性カーボンナノチューブ膜を形成させた、シリカアルミナ基板の断面の S E M 像。

【図 2】 カーボンナノチューブの T E M 像。

【図 3】 配向膜の先端の T E M 像。

【図 4】 テープで一部をマスキングしたシリカアルミナ基板の模式図。

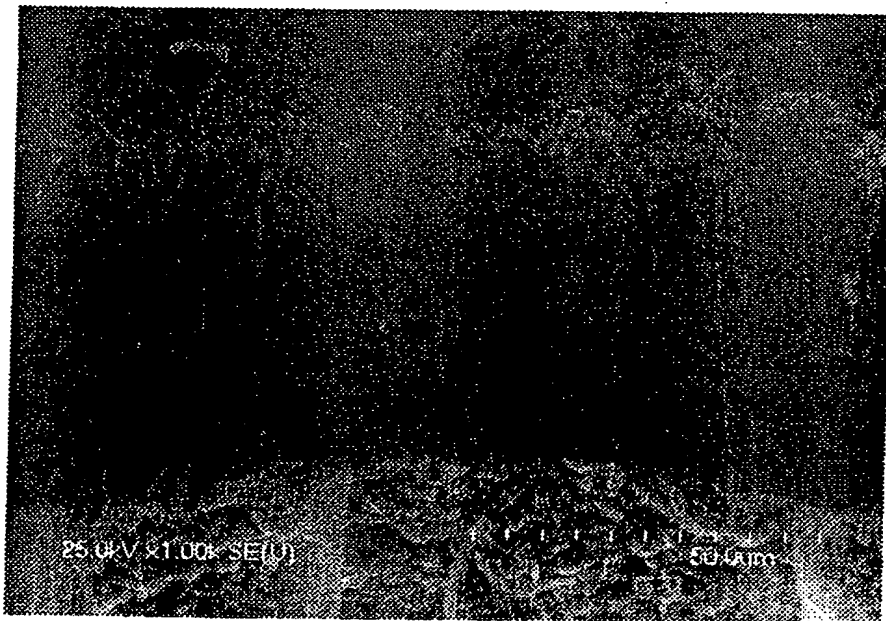
【図 5】 シリカアルミナ基板上に位置選択的に形成した配向性カーボンナノチューブ膜の模式図。

【符号の説明】

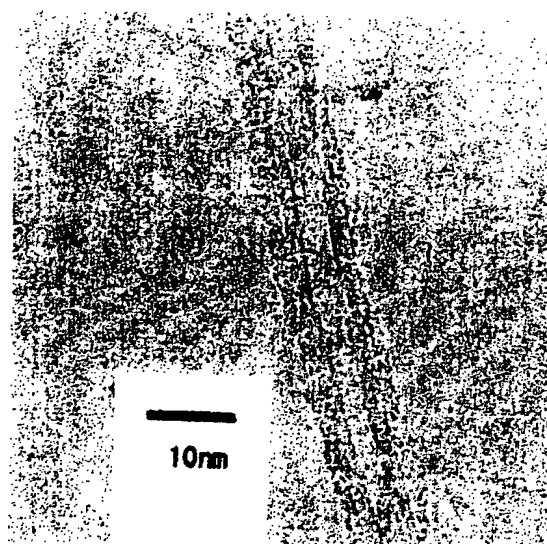
1. シリカアルミナ基板
2. マスキングテープ
3. 配向性ナノチューブ膜

【書類名】 図面

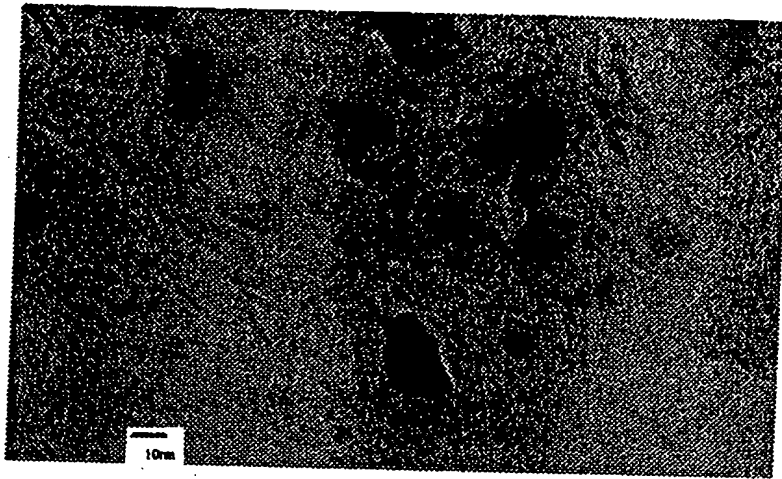
【図1】



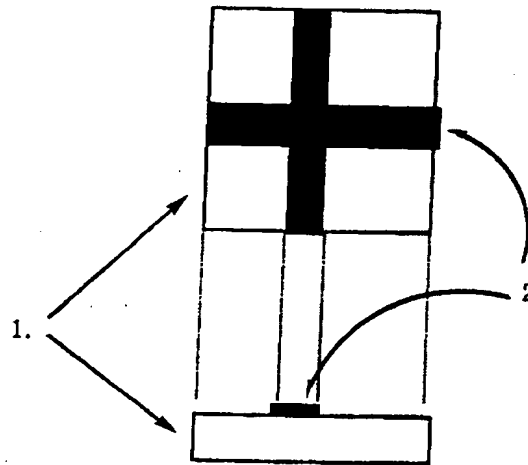
【図2】



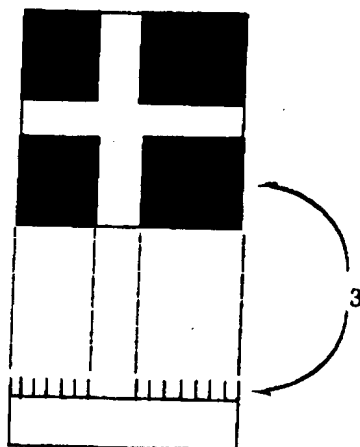
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、配向した多数本のカーボンナノチューブから構成される配向性カーボンナノチューブ膜の製造方法の提供。

【解決手段】 単独では触媒作用を持たない元素と他の触媒作用を持つ金属元素とを付着させた基板を用いて、炭素化合物を分解することにより、該基板表面上に該基板と垂直方向に配向したカーボンナノチューブ膜を形成させることを特徴とする、カーボンナノチューブ膜の製造方法。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社